

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-258402

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

---

(51)Int.Cl. G03C 8/40  
G03C 5/08  
G03C 7/42

---

(21)Application number : 08-089977 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.1996 (72)Inventor : MATSUMOTO KAZUHIKO  
ISHIKAWA SHUNICHI

---

(54) IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color print having high color saturation by using a photosensitive material for photography for which a simple processing method is used by dissolving part or the whole of silver halide and/or developing silver remaining on the photosensitive member.

SOLUTION: The photosensitive material is subjected to imagewise exposure and, thereafter, the water corresponding to 0.1 to 1 times the weight obtd. after the weight of the entire coating film is subtracted from the weight of the water corresponding to the max. swelling volume of the entire coating film of the processing member contg. a base and/or base precursor on the photosensitive member and base is applied to the photosensitive member or the processing member. The photosensitive layer and the processing layer are then superposed to face each other and are heated for 5 to 120 seconds at 60 to 100° C to form color images of three colors; thereafter, the photosensitive member and the processing member are peeled and this image information is converted to optical or electrical information and the color images are obtd. on another recording material. In such a case, an additive heat treating stage is disposed simultaneously with heat development or after the heat development and a part or the whole of silver halide and/or developing silver remaining on the photosensitive member is dissolved.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

**This Page Blank (asp1d)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258402

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	8/40		G 0 3 C	8/40
	5/08			5/08
	7/42			7/42

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願平8-89977	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月21日	(72) 発明者	松本 和彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	石川 俊一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 撮影材料を用いてカラープリントを得る新規な方法を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀カラー感光部材を露光後、少量の水の存在下に支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基ブレンカーサーを含む処理部材と重ね合わせ、加熱し、感光部材上に少なくとも3色の色画像を形成後、直ちに感光部材と処理部材を剥離し、その画像情報を光学あるいは電気的情報に変換し、カラー画像情報を得たのち、別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法において、上記の熱現像工程、および／または上記熱現像後の付加的な加熱処理工程において、感光部材上に残存するハロゲン化銀および／または現像銀の一部あるいは全部を溶解する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性化合物を含み、その感光波長領域及び前記色素供与性化合物から放出あるいは形成される色素の吸収波長領域が互いに異なる少なくとも 3 種の感光層を有する感光部材を、像様露光後、前記感光部材および支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基プレカーサーを含む処理部材の全塗布膜の最大膨潤体積に相当する水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた重量の 0.1 から 1 倍に相当する水を感光部材あるいは処理部材に与えたのち、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から 100℃の温度で 5 秒から 120 秒間加熱し、感光部材上に少なくとも 3 色の色画像を形成後、直ちに感光部材と処理部材を剥離し、その画像情報を光学的あるいは電気的情報に変換し、カラー画像情報を得たのち、別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法において、上記の熱現像工程、および／または上記熱現像後の付加的な加熱処理工程において、感光部材上に残存するハロゲン化銀および／または現像銀の一部あるいは全部を溶解する事を特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 の画像形成方法において、前記色素供与性化合物が画像状に拡散性色素を放出する色材、ないしは画像状に拡散する色材であって、現像のための加熱の際に、該拡散性色素の一部または全部を処理部材に移すことで感光部材から除去し、感光部材上に少なくとも 3 色の色画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 請求項 2 の画像形成方法において、感光性ハロゲン化銀がネガ乳剤であり、かつ、色素供与性化合物が銀現像に対応して親水性の拡散性色素を放出する非拡散性色材であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 透明支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、発色現像主薬、および、該発色現像主薬の酸化体と反応して色素を形成するカブラーを含有し、感光波長領域及び該発色現像主薬の酸化体と反応して生成される色素の吸収波長領域が互いに異なる少なくとも 3 種の感光層を有する感光部材を、像様露光後、前記感光部材および支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基プレカーサーを含む処理部材の全塗布膜の最大膨潤体積に相当する水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた重量の 0.1 から 1 倍に相当する水を感光部材あるいは処理部材に与えたのち、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から 100℃の温度で 5 秒から 120 秒間加熱し、感光部材上に少なくとも 3 色の色画像を形成後、直ちに感光部材と処理部材を剥離し、その画像情報を光学的あるいは電気的情報に変換し、カラー画像情報を得たのち、別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法において、上記の熱現像工程、および／または上記熱現像後の

付加的な加熱処理工程において、感光部材上に残存するハロゲン化銀および／または現像銀の一部あるいは全部を溶解する事を特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撮影用感光材料を用いてカラープリントを得る新規な方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】コンベンショナルカラー写真として知られている方法において、撮影用カラー感光材料（いわゆるカラーネガ）は通常青色光を記録してイエロー画像を形成する層、緑色光を記録してマゼンタ画像を形成する層、赤色光を記録してシアン画像を形成する層を含み、現像処理の際に、露光によって形成された潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像主薬が酸化され、その酸化体と色素供与性カブラーとの反応（カップリング反応）により色素画像を形成する。未現像のハロゲン化銀および現像銀は現像処理工程に引き続く漂白定着工程で除去され、得られたネガの色素画像を投影してカラープリント感光材料に露光し、カラープリント材料に同様の現像、漂白定着工程を施してカラープリントが得られる。また、カラーネガフィルム上の像情報を光電的に読み取ってデジタル信号とし、それに応じて変調した記録光によってカラーペーパー等の感光材料に走査露光して仕上がりプリントとするデジタルフォトプリンターの開発が進んでいる。それらの例は、特開平 7-15593 号等に記載されている。以上の方法は、通常の湿式現像、漂白、定着処理を前提にする物であり、処理工程が複雑で、各処理液の廃液処理も必要である。

【0003】一方、ハロゲン化銀を用いた感光材料の処理方法として、熱現像を用いた簡易迅速な方法が開発されている。その例としては 3M 社のドライシルバー、富士写真フイルム（株）のビクトログラフィー、ビクトロスタットといった商品が知られている。しかしこれらは、白黒またはカラーのプリント材料であり、従来熱現像による撮影用感光材料は知られていない。また、熱現像の形態として、少量の水の存在下で加熱現像する方法が知られており、たとえば特公平 2-51494 号にそのような例が述べられている。そこで述べられている画像形成方法は、感光性ハロゲン化銀に対して還元性であり、かつ、感光性ハロゲン化銀と加熱により反応して拡散性色素を放出する色素供与性物質を用い、加熱現像の際に放出された色素を受像材料に転写させ、転写側をカラープリントとして用いる物である。また、色素供与性化合物として、銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出する非拡散性化合物を用いた画像形成方法は公知であり、その化合物例は、例えば EP 220,746 A 2 号、US 4,783,396 号、公開技報 87-6,199 号、特開昭 64-13,546 号、US 4,500,626 号、US 4,639,408 号に記載さ

れている。これらは主に拡散性の色素を受像材料に転写させプリントを得るのに使われている。

【0004】我々は、熱現像感光材料を撮影材料として使用し、熱現像後の感光材料上の情報を元に、別の材料上にプリントを得る新しい方法を考案し、特願平7-234600号、同7-331512号に出願した。この方法においては、感光材料上に熱現像工程によって色像を得た後、残存するハロゲン化銀と現像銀を積極的に除去する工程は含まれていない。この方法により得られるプリントの画質は、かなり良好であるが、更に彩度の高い画質を得ること、および、感材上に得られた画像の保存性をアップすることが好ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡易な処理法を用いる撮影用感光材料を用い、彩度の高いカラープリントを得るための新規な方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性化合物を含み、その感光波長領域及び前記色素供与性化合物から放出あるいは形成される色素の吸収波長領域が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光部材を、像様露光後、前記感光部材および支持体上に少なくとも塩基及び／または塩基ブレンカーを含む処理部材の全塗布膜の最大膨潤体積に相当する水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた重量の0.1から1倍に相当する水を感光部材あるいは処理部材に与えたのち、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から100℃の温度で5秒から120秒間加熱し、感光部材上に少なくとも3色の色画像を形成後、直ちに感光部材と処理部材を剥離し、その画像情報を光学的あるいは電気的情報に変換し、カラー画像情報を得たのち、別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法において、熱現像と同時に、あるいは、熱現像後に付加的な加熱処理工程を設けることによって、感光部材上に残存するハロゲン化銀および／または現像銀の一部あるいは全部を溶解する事を特徴とする画像形成方法によって達成された。

【0007】本発明においては、塩基が存在しない場合に安定性が極めて高い、色素供与性化合物を含む感光材料と、塩基および／または塩基ブレンカーを含む処理部材を用い、少量の水の存在下で加熱現像し、感光材料上に非拡散性色素に基づく画像を形成した場合、粒状やシャープネスに優れた画像が得られ、この画像情報に基づいてカラーペーパーや熱現像カラープリント材料等の別の記録材料上に出力した場合、非常に良好なカラー画像が得られる事の発見に基づいている。また、現像まで感光材料と塩基が隔離されているので、撮影材料に要求される感材の高い保存性を満たしつつ、迅速な処理が可能

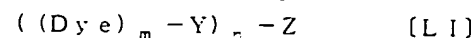
である。

【0008】本発明者らの研究によれば、本発明の感光部材上に熱現像によって形成される画像は付加的な現像停止処理がなくても比較的安定であるが、残存ハロゲン化銀と現像銀の情報を残したまま色像情報を光電的に読み取る場合には、不要な残存ハロゲン化銀と現像銀による光の散乱が情報を劣化させるため、得られた画像情報をカラープリント上に再現する際に、十分強い光源を用いないと読み取り出来ないことや、読み取りの時にノイズが混入して、シャープネスや、粒状といった画質が劣化するということが判った。本発明者らの検討により、感光部材上に残存するハロゲン化銀と現像銀は、感光材料上から処理工程が複雑である従来技術の処理液を用いた漂白定着方法のように、感光部材上から処理浴に除去する必要はなく、読み取り時に画質劣化を引き起こさないように、一部あるいは全部を溶解してヘイズ等の光散乱を除去すれば良いことが明らかになった。

【0009】残存するハロゲン化銀と現像銀の一部あるいは全部を溶解する方法としては、熱現像時、あるいは、熱現像後の付加的工程において、従来から知られている漂白定着剤を作用させることが可能である。熱現像と同時に、漂白剤および／または定着剤を作用させる場合は、熱現像に使用する、少量の水によってハロゲン化銀と現像銀の一部あるいは全部の溶解が迅速に行われる。熱現像後の付加的な工程においてハロゲン化銀と現像銀の一部あるいは全部を溶解する場合には、第二の処理部材中に従来から知られている漂白定着剤を含有させる。この場合は、ハロゲン化銀と現像銀の一部あるいは全部の溶解を迅速に行うために、溶剤を与えても良く、溶剤は本発明の熱現像と同様に少量の水でも良い。また、漂白定着剤の溶解を促進するような熱溶剤や、補助溶剤を使用しても良い。

【0010】本発明に用いられる色素供与性化合物としては、それ自体の構造の中に色素部分を含み、銀現像に対応又は逆対応して拡散性色素を放出乃至拡散する能力を有する非拡散性の色素供与性化合物を用いることが出来る。放出と同時にあるいはそれに引き続いて拡散性の色素の一部又は全部が感光材料から除去され、現像後の残存色材により感光材料上に画像が得られる。色画像はハロゲン化銀の種類（ネガ乳剤、ポジ乳剤）および色材の種類（ネガモード、ポジモード）によって被写体に対してネガにもポジにも出来るが、ネガ乳剤と銀現像に対応して拡散性色素を放出する非拡散性色材を用いると、ポジフィルムに出来る。この方法で感光材料上に得られる画像は比較的安定であり、そのまま保存が可能である。

【0011】銀現像に対応又は逆対応して拡散性色素を放出乃至拡散する機能を持つ化合物は次の一般式〔L1〕で表わすことができる。



Dyeは色素基、一時的に短波化された色素基または色

素前駆体基を表わし、Yは単なる結合又は連結基を表わし、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $(\text{Dye})_m - Y)_n - Z$ で表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、 $(\text{Dye})_m - Y$ を放出し、放出された $(\text{Dye})_m - Y$ と $(\text{Dye})_m - Y)_n - Z$ との間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表わし、mは1～5の整数を表し、nは1または2を表わし、m、nが共に1でない時、複数のDyeは同一でも異なっても良い。一般式〔L I〕で表わされる色素供与性化合物の具体例としては下記の①～⑤の化合物を挙げることができる。尚、下記の①～③はハロゲン化銀の現像に逆対応して拡散性の色素像（ポジ色素像）を形成するものであり、④と⑤はハロゲン化銀の現像に対応して拡散性の色素像（ネガ色素像）を形成するものである。

【0012】①米国特許第3, 134, 764号、同3, 362, 819号、同3, 597, 200号、同3, 544, 545号、同3, 482, 972号、特公平3-68, 387号等に記載されている、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬。この色素現像薬はアルカリ性の環境下で拡散性であるが、ハロゲン化銀と反応すると非拡散性になるものである。

②米国特許第4, 503, 137号等に記されている通り、アルカリ性の環境下で拡散性色素を放出するがハロゲン化銀と反応するとその能力を失う非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第3, 980, 479号等に記載された分子内求核置換反応により拡散性色素を放出する化合物、米国特許第4, 199, 354号等に記載されたイソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出する化合物が挙げられる。

【0013】③米国特許第4, 559, 290号、欧州特許第220, 746A2号、米国特許第4, 783, 396号、公開技報87-6, 199号、特開昭64-13, 546号等に記されている通り、現像によって酸化されずに残った還元剤と反応して拡散性色素を放出する非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第4, 139, 389号、同4, 139, 379号、特開昭59-185, 333号、同57-84, 453号等に記載されている還元された後に分子内の求核置換反応により拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4, 232, 107号、特開昭59-101, 649号、同61-88, 257号、RD24, 025 (1984年)等に記載された還元された後に分子内の電子移動反応により拡散性の色素を放出する化合物、西独特許第3, 008, 588A号、特開昭56-142, 530号、米国特許第4, 343, 893号、同4, 619, 884号等に記載されている還元後に一重結合が開裂して拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4, 450, 223号等に記載されている電子受容後に拡散

性色素を放出するニトロ化合物、米国特許第4, 609, 610号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出する化合物等が挙げられる。また、より好ましいものとして、欧州特許第220, 746A2号、公開技報87-6, 199号、米国特許第4, 783, 396号、特開昭63-201, 653号、同63-201, 654号、同64-13, 546号等に記載された一分子内にN-X結合（Xは酸素、硫黄または窒素原子を表す）と電子吸引性基を有する化合物、特開平1-26, 842号に記載された一分子内に $\text{SO}_2 - \text{X}$ （Xは上記と同義）と電子吸引性基を有する化合物、特開昭63-271, 344号に記載された一分子内に $\text{PO} - \text{X}$ 結合（Xは上記と同義）と電子吸引性基を有する化合物、特開昭63-271, 341号に記載された一分子内に $\text{C} - \text{X}'$ 結合（X'はXと同義か又は $-\text{SO}_2 -$ を表す）と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。また、特開平1-161, 237号、同1-161, 342号に記載されている電子受容性基と共役する $\pi$ 結合により還元後に一重結合が開裂し拡散性色素を放出する化合物も利用できる。この中でも特に一分子内にN-X結合（ここでXは酸素、硫黄又は窒素である）と電子吸引性基を有する化合物が好ましい。その具体例は欧州特許第220, 746A2号または米国特許第4, 783, 396号に記載された化合物(1)～(3)、(7)～(10)、(12)、(13)、(15)、(23)～(26)、(31)、(32)、(35)、(36)、(40)、(41)、(44)、(53)～(59)、(64)、(70)、公開技報87-6, 199に記載された化合物(11)～(23)、特開昭64-13, 546号に記載された化合物(1)～(84)などである。

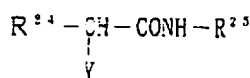
【0014】④ハロゲン化銀または有機銀塩に対して還元性であり、相手を還元すると拡散性の色素を放出する化合物（DRR化合物）。この化合物は他の還元剤を用いなくてもよいので、還元剤の酸化分解物による画像の汚染という問題がなく好ましい。その代表例は、米国特許第3, 928, 312号、同4, 053, 312号、同4, 055, 428号、同4, 336, 322号、特開昭59-65, 839号、同59-69, 839号、同53-3, 819号、同51-104, 343号、RD17, 465号、米国特許第3, 725, 062号、同3, 728, 113号、同3, 443, 939号、特開昭58-116, 537号、同57-179, 840号、米国特許第4, 500, 626号等に記載されている。DRR化合物の具体例としては前述の米国特許第4, 500, 626号の第22欄～第44欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)～(3)、(10)～(13)、(16)～(19)、(28)～(30)、(33)～(35)、(38)～(40)、(42)～(64)が好ましい。また米国特許第4, 639, 408号第37～39欄に記載の化合物も有用である。

【0015】次に別の型の色素供与性化合物として用い

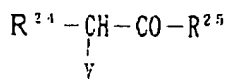


ることのできるカプラーについて説明する。本発明におけるカプラーとは、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応し、色素を形成する化合物である。本発明に使用できるカプラーは4当量カプラーでも、2当量カプラーでもよい。また、耐拡散性基がポリマー鎖をなしていてもよい。カプラーの具体例は、T.H. James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291～334頁、および354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同

一般式 (1)

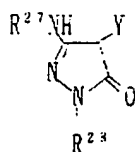


一般式 (3)



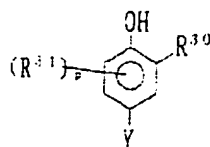
【0018】

一般式 (5)

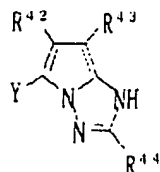


【0019】

一般式 (7)



一般式 (10)



【0020】一般式 (1) ~ (4) は活性メチレン系カプラーと称されるカプラーを表し、式中、 $\text{R}_{24}$ は置換基を有してもよいアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

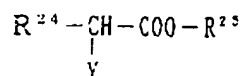
60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特願平6-270700号、同6-307049号、同6-312380号等に詳しく記載されている。

【0016】本発明に好ましく使用されるカプラーとしては、以下の一般式 (1) ~ (12) に記載するような構造の化合物がある。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラズロン、ピラゾロアゾール、フェノール、ナフトールと総称される化合物である。

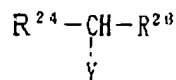
【0017】

【化1】

一般式 (2)

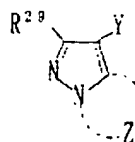


一般式 (4)



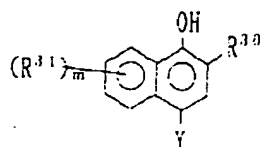
【化2】

一般式 (6)

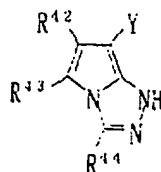


【化3】

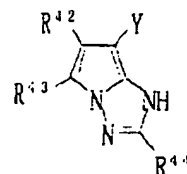
一般式 (8)



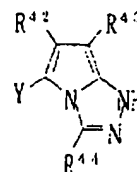
一般式 (11)



一般式 (9)



一般式 (12)



【0021】一般式 (1) ~ (4) において、 $\text{R}_{25}$ は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基である。一般式 (4) において、 $\text{R}_{26}$ は置換基を有してもよいアリール基またはヘテロ環基である。 $\text{R}_{24}$ 、 $\text{R}_{25}$ 、 $\text{R}_{26}$ が有してもよい置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリ

ールオキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、水酸基、スルホ基等、種々の置換基を挙げることができる。 $R_{24}$ の好ましい例としてはアシル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0022】一般式(1)～(4)において、Yは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により脱離可能な基である。Yの例として、2等量カブラーのアニオン性離脱基として作用する基としては、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-アルコキシカルボニルフェニル基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、トリルチオ基)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ジペリジルカルバモイル基、モリホルルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ジペリジルスルファモイル基、モルホルルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルキルカルボニルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)、アリールカルボニルオキシ基(例えばベンゾイルオキシ基、トリルオキシ基、アニシルオキシ基)、含窒素複素環基(例えばイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基)等が挙げられる。

【0023】また、4等量カブラーのカチオン性離脱基として作用する基としては、水素原子、ホルミル基、カルバモイル基、置換基を有するメチレン基(置換基としては、アリール基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基等)、アシル基、スルホニル基等が挙げられる。

【0024】一般式(1)～(4)において、 $R_{24}$ と $R_{25}$ 、 $R_{24}$ と $R_{26}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0025】一般式(5)は5-ピラゾロン系マゼンタカブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R_{27}$ はアルキル基、アリール基、アシル基、またはカルバモイル基を表す。 $R_{28}$ はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。Yについては一般式(1)～(4)と同様である。

【0026】一般式(5)で表される5-ピラゾロン系マゼンタカブラーの中でも、 $R_{27}$ がアリール基またはアシル基、 $R_{28}$ が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基のものが好ましい。

【0027】これら好ましい基について詳しく述べると、 $R_{27}$ はフェニル、2-クロロフェニル、2-メトキシフェニル、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシンイミド)フェニル、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニルまたは2-クロロ-5-[2-(4-ヒドロキシ-3-ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェニル等のアリール基、またはアセチル、ピバロイル、テトラデカノイル、2-(2,4-ジ-*tert*-ペンチルフェノキシ)アセチル、2-(2,4-ジ-*tert*-ペンチルフェノキシ)ブタノイル、ベンゾイル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアジドベンゾイル等のアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有してもよく、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。

【0028】 $R_{28}$ は2,4,6-トリクロロフェニル、2,5-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基が好ましい。

【0029】一般式(6)はピラゾロアゾール系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R_{29}$ は水素原子または置換基を表す。Zは窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有してもよい。Yについては、一般式(1)～(4)と同様である。

【0030】一般式(6)で表されるピラゾロアゾール系カブラーの中でも、発色色素の吸収特性の点で、米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ[1,2-b]ピラゾール類、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール類、米国特許第3,725,067号に記載のピラゾ[5,1-c][1,2,4]トリアゾール類が好ましく、光堅牢性の点で、これらのうちピラゾ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール類が好ましい。

【0031】置換基 $R_{29}$ 、YおよびZで表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば米国特許第4,

540、654号明細書の第2カラム第41行～第8カラム第27行に記載されている。好ましくは特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール基の2、3または6位に直結したピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されるアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカブラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロトリアゾールカブラー、および特開平2-201443号に記載される分子内にカルボンアミド基をもつピラゾロトリアゾールカブラーである。

【0032】一般式(7)、(8)はそれぞれフェノール系カブラー、ナフトール系カブラーと称されるカブラーであり、式中、 $R_{30}$ は水素原子または $-NHCO$  $R_{23}$ 、 $-SO_2NR_{23}R_{33}$ 、 $-NHCO_2R_{32}$ 、 $-NHCO_2R_{32}$ 、 $-NHCONR_{32}R_{33}$ 、 $-NHCO_2NR_{32}R_{33}$ から選ばれる基を表す。 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ は水素原子または置換基を表す。一般式(7)、(8)において、 $R_{31}$ は置換基を表し、 $l$ は0～2から選ばれる整数、 $m$ は0～4から選ばれる整数を表す。 $Y$ については一般式

(1)～(4)と同義である。 $R_{31} \sim R_{33}$ としては前記 $R_{24} \sim R_{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。

【0033】一般式(7)で表されるフェノール系カブラーの好ましい例としては、米国特許第2、369、929号、同第2、801、171号、同第2、772、162号、同第2、895、826号、同第3、772、002号等に記載の2-アルキルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2、772、162号、同第3、758、308号、同第4、126、396号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号、特開昭59-166956号等に記載の2、5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、451、559号、同第4、427、767号等に記載の2-フェニルウニド-5-アシルアミノフェノール系等を挙げることができる。

【0034】一般式(8)で表されるナフトールカブラーの好ましい例としては、米国特許第2、474、293号、同第4、052、212号、同第4、146、396号、同第4、228、233号、同第4、296、200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系および米国特許第4、690、889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等を挙げることができる。

【0035】一般式(9)～(12)はピロロトリアゾールと称されるカブラーであり、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ は水素

原子または置換基を表す。 $Y$ については一般式(1)～(4)と同様である。 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ の置換基としては、前記 $R_{24} \sim R_{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。一般式(9)～(12)で表されるピロロトリアゾール系カブラーの好ましい例としては、欧州特許第488、248A1号、同第491、197A1号、同第545、300号に記載の、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ の少なくとも一方が電子吸引基であるカブラーが挙げられる。

【0036】その他、縮環フェノール、イミダゾール、ピロール、3-ヒドロキシピリジン、活性メチン、5、5-縮環複素環、5、6-縮環複素環といった構造を有するカブラーが使用できる。

【0037】縮環フェノール系カブラーとしては、米国特許第4、327、173号、同第4、564、586号、同第4、904、575号等に記載のカブラーが使用できる。

【0038】イミダゾール系カブラーとしては、米国特許第4、818、672号、同第5、051、347号等に記載のカブラーが使用できる。

【0039】ピロール系カブラーとしては特開平4-188137号、同4-190347号等に記載のカブラーが使用できる。

【0040】3-ヒドロキシピリジン系カブラーとしては特開平1-315736号等に記載のカブラーが使用できる。

【0041】活性メチン系カブラーとしては米国特許第5、104、783号、同第5、162、196号等に記載のカブラーが使用できる。

【0042】5、5-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第5、164、289号に記載のピロロピラゾール系カブラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カブラー等が使用できる。

【0043】5、6-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第4、950、585号に記載のピラゾロピリジン系カブラー、特開平4-204730号に記載のピロロトリアジン系カブラー、欧州特許第556、700号に記載のカブラー等が使用できる。

【0044】本発明には前述のカブラー以外に、西独特許第3、819、051A号、同第3、823、049号、米国特許第4、840、883号、同第5、024、930号、同第5、051、347号、同第4、481、268号、欧州特許第304、856A2号、同第329、036号、同第354、549A2号、同第374、781A2号、同第379、110A2号、同第386、930A1号、特開昭63-141055号、同64-32260号、同64-32261号、特開平2-297547号、同2-44340号、同2-110555号、同3-7938号、同3-160440号、同3-172839号、同4-172447号、同4-179949号、同4-182645号、同4-

184437号、同4-188138号、同4-188139号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同4-204732号等に記載されているカプラーも使用できる。また、以下のような機能性カプラーを含有しても良い。発色色素の不要な吸収を補正するためのカプラーは、EP456, 257A1号に記載のイエローカロードシアンカプラー、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラー、US4, 833, 069号に記載のマゼンタカロードシアンカプラー、US4, 837, 136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36-45頁の例示化合物)。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残査を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物: EP378, 236A1号の11頁に記載の式(I)~(IV)で表わされる化合物、EP436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特願平4-134523号の式(I)で表わされる化合物、EP440, 195A2の5, 6頁に記載の式(I)(II)(III)で表わされる化合物、特願平4-325564号の請求項1の式(I)で表わされる化合物-リガンド放出化合物、US4, 555, 478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物。

【0045】次に銀現像によって生成した酸化体が前述のカプラーとカップリングして色素を生成する事の出来る発色現像主薬について述べる。発色現像主薬とカプラーの組合せとしては、米国特許第3, 531, 256号の、p-フェニレンジアミン類現像主薬とフェノールまたは活性メチレンカプラー、同第3, 761, 270号の、p-アミノフェノール系現像主薬と活性メチレンカプラーの組合せを使用することが出来る。米国特許第4, 021, 240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カプラーの組合せは、発色現像主薬を生保存に優れており、好ましい組合せである。発色現像主薬のブレカーサーを用いても良い。例えば、US3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、US3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924記載のアルドール化合物、US3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0046】また、特願平7-180, 568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカプラーの組合せも、本発明の感光材料に使用するのに好ましい。

【0047】発色現像主薬は、感材に内蔵しても、現像

時に外部から供給しても良いが、現像時間の短縮、感度、画像濃度の向上の点からは、感材に内蔵することが好ましい。

【0048】耐拡散性の現像主薬を使用する場合には、耐拡散性現像主薬と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および/または電子伝達剤ブレカーサーを組合せて用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5, 139, 919号、欧州特許公開第418, 743号記載のものが用いられる。また特開平2-230, 143号、同2-235, 044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤またはそのブレカーサーは、前記した現像主薬またはそのブレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのブレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主薬(電子供与体)より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また特開平3-160, 443号記載のような電子供与体ブレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善など種々の目的で種々の還元剤を用いることもできる。具体的には、欧州特許公開第524, 649号、同357, 040号、特開平4-249, 245号、同2-46, 450号、特開昭63-186, 240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また特公平3-63, 733号、特開平1-150, 135号、同2-46, 450号、同2-64, 634号、同3-43, 735号、欧州特許公開第451, 833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0049】その他、下記のような還元剤を感材に内蔵しても良い。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4, 500, 626号の第49~50欄、同4, 839, 272号、同4, 330, 617号、同4, 590, 152号、同5, 017, 454号、同5, 139, 919号、特開昭60-140, 335号の第(17)~(18)頁、同57-40, 245号、同56-138, 736号、同59-178, 458号、同59-53, 831号、同59-182, 449号、同59-182, 450号、同60-119, 555号、同60-128, 436号、同60-128, 439号、同60-198, 540号、同60-181, 742号、同61-259, 253号、同62-244, 044号、同62-131, 253号、同62-131, 256号、同64-13, 546号の第(40)~(57)頁、特開平1-120, 553号、欧州特許第220, 746A2号の第78~96頁等に記載の還元剤や還元剤ブレカーサーがある。また、米国特許第3, 039, 869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。本発明に於いては現像主薬および、還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.01~2

0モル、特に好ましくは0.1～10モルである。

【0050】色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、発色現像主薬などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同4,536,466号、同4,536,467号、同4,587,206号、同4,555,476号、同4,599,296号、特公平3-62,256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またそれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39,853号、特開昭51-59,943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30,242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0051】本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光カプラーとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表面が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、特開平1-167,743号、同4-223,463号記載のように単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好ましく用いられる。粒子サイズは0.1～2 $\mu$ m、特に0.2～1.5 $\mu$ mが好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよい。具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロ

ージャー誌（以下RDと略記する）No.17,029（1978年）、同No.17,643（1978年12月）22～23頁、同No.18,716（1979年11月）648頁、同No.307,105（1989年11月）863～865頁、特開昭62-253,159号、同64-13,546号、特開平2-236,546号、同3-110,555号およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊（P.Glafkides, *Chemie et Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L.Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）等に記載されている方法を用いて調整したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

【0052】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類（例えば硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0053】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モル程度である。また含有させる時には、粒子は均一に入れてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236,542号、同1-116,637号、特願平4-126,629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0054】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11,386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144,319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。

【0055】その他の条件については、前記のグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊（P.Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chem*

istry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)等の記載を参照すれば良い。すなわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールドダブルジェット法も用いることができる。

【0056】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい(特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、米国特許第3,650,757号等)。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は2.2~7.0、より好ましくは2.5~6.0である。

【0057】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合わせて用いることができる(例えば特開平3-110,555号、特願平4-75,798号など)。これらの化学増感を含む素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253,159号)。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45,833号、特開昭62-40,446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは5.3~10.5、より好ましくは5.5~8.5であり、pAgは好ましくは6.0

~10.5、より好ましくは6.8~9.0である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0058】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性、赤外感性の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必須に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180,550号、同64-13,546号、特開平5-45,828号、同5-45,834号などに記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3,615,641号、特開昭63-23,145号等に記載のもの)。これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の1液で添加すればよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり10<sup>-8</sup>ないし10<sup>-2</sup>モル程度である。

【0059】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のRD No. 17,643、同No. 18,716および同No. 307,105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁
強色増感剤		~649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
5. カブリ防止剤	24~26頁	649頁右欄	868~870頁
安定剤			
6. 光吸収剤	25~26頁	649頁右欄	873頁
フィルター染料		~650頁左欄	
紫外線吸収剤			
7. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
8. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁

9. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
11. 塗布助剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
表面活性剤			
12. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
13. マット剤			878～879頁

【0060】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4,775,613号記載のアセチン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.01～10モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05～10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1～4g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0061】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては前記のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13,546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルレー5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい、またゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせる事も好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は1m<sup>2</sup>あたり30g以下が好ましく、特に15g以下にするのが適当である。

【0062】本発明に用いる感光部材は、分光感度及び色素供与性化合物の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を含む。それぞれの感光層は、実質的に感色性

は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていても良い。また、上記3種の感光層は好ましくは青色光、緑色光、及び赤色光のいずれかに感光する層である。この配列順は、一般的には支持体側から順に赤色感光性層、緑色感光性層、青色感光性層の順である。ただし、目的に応じ、これとは別の配列をとっても良い。例えば特開平7-152129号の162欄に記載されているような配列でも良い。本発明においては、ハロゲン化銀と色素供与性化合物、及び発色現像主薬は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば発色現像主薬を含む層とハロゲン化銀を含む層とを別層にすると感材の生保存性の向上がはかれる。各層の分光感度及びカプラーの色相の関係は任意であるが、赤色感光性層にシアンカプラー、緑色感光性層にマゼンタカプラー、青色感光性層にイエローカプラーを用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露光もできる。

【0063】感光部材には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167,838号、特開昭61-20,943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120,553号、同5-34,884号、同2-64,634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235,044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249,245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

【0064】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色あるいは除去され、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感光部材から処理部材に転写しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0065】具体的には、欧州特許出願EP549,4

88A号記載の染料や、特開平7-152129号のExF2-6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものをを用いることが出来、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可動性色素を放出させ、処理部材に転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4,559,290号、同4,783,396号、欧州特許第220,746A2号、公開技報87-6119号に記載されている。他、特願平6-259805号の段落番号0080~0081に記載されている。

【0066】消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150,132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色する。ロイコ色素は、公知のものが使用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R.Garner「Reports on the Progress of Appl.Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染色工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒドシジンの他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノールサリチル酸ホルムアルデヒドシジンの金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有用であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3,864,146号、同4,046,941号各明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0067】本発明の感光部材の塗布層は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4,678,739号第41欄、同4,791,042号、特開昭59-1116,655号、同62-245,261号、同61-18,942号、特開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン酸硬膜剤（N,N'-エチンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234,157

号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。

【0068】感光部材には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのブレンダーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5,089,378号、同4,500,627号、同4,614,702号、特開昭64-13,564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁および(81)~(97)頁、米国特許第4,775,610号、同4,626,500号、同4,983,494号、特開昭62-174,747号、同62-239,148号、特開平1-150,135号、同2-110,557号、同2-178,650号、RD17,643号（1978年）(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり $5 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく用いられる。感光部材には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の136~138頁、特開昭62-173,463号、同62-183,457号等に記載されている。感光部材には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0069】感光部材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチレンメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加量としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0070】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボ



ン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物( $\text{Sb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{C}$ など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0071】感光部材または後述する処理部材の構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い( $40^\circ\text{C}$ 以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0072】本発明の感材部材にはマツト剤が有る事が好ましい。マツト剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マツト剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又、マツト性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート( $0.2 \mu\text{m}$ )、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$ )、ポリスチレン粒子( $0.25 \mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ( $0.03 \mu\text{m}$ )が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0073】本発明において感光部材の支持体としては、透明かつ処理温度に耐えることのできるものが用い

られる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)～(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。この他に、特開昭62-253159号(29)～(31)頁、特開平1-161236号(14)～(17)頁、特開昭63-316848号、特開平2-22651号、同3-56955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0074】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光部材の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0075】また、支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マンイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてソルシンとp-クロロフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-ス-トリアジンなど)、エピクロロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子( $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ )をマツト剤として含有させてもよい。

【0076】また、支持体として例えば、特開平4-1

24645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することが好ましい。

【0077】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では $S_{\text{BET}}$ で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0078】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂の $T_g$ は $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は0.2万 $\sim$ 100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどが挙げられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0079】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは $0.5:100 \sim 60:100$ からなり、より好ましくは $1:100 \sim 30:100$ である。磁性体粒子の塗布量は $0.005 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、 $0.01 \sim 0.50$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.20$ がより好ましく、 $0.04 \sim 0.15$ が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スフンイ、ディップ、バー、エクストルージョン等が使用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0080】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化硅素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例えば保護層、潤滑剤層など)しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、EP466,130号に記載されている。

【0081】上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15)に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタンジカルボン酸、テンフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとし

でジエチングリコール、トリエチングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチンテンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテンフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチン 2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。ポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0082】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等）の導電性無機微粒子を塗布する、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイズング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0083】次に、感光部材を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10<sup>12</sup>Ω以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在の135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とする

ことも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup>以下、好ましくは25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0084】更にスプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4,834,306号、同5,226,613号に開示されている。以上の感光部材は特公平2-32615号、実公平3-39784号に記載されているレンズ付フィルムユニットにも好ましく用いることができる。

【0085】本発明に用いる処理部材の処理層には、少なくとも塩基及び／または塩基ブレンカーを含む。塩基としては無機あるいは有機塩基を用いることができる。

【0086】無機の塩基としては、特開昭62-209448号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等）、リン酸塩（例えばリン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素アンモニウム・ナトリウム、リン酸水素カルシウム等の第二または第三リン酸塩等）、炭酸塩（例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム等）、ホウ酸塩（例えばホウ鎖カリウム、ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム等）、有機酸塩（例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等）、特開昭63-25208号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアセチリド、などが挙げられる。

【0087】また有機の塩基としては、アンモニア、脂肪族あるいは芳香族アミン類（例えば1級アミン（例えばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、アニシジン、p-トルイジン、α-ナフチルアミン、m-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、エタノールアミン、タリウム等）、2級アミン（例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアニリン、N-メチルベンジルアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等）、3級アミン（例えば特開昭62-170954号記載のN-メチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-メチルピペリジン、N-ヒドロキシエチ

ルピペリジン、N, N' -ジメチルピペラジン、N, N' -ジヒドロキシエチルピペラジン、ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルトリメチレンジアミン、N-メチルピロリジン等)、ポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルベンジルアミン、ポリ(N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ(N, N-ジメチルビニルベンジルアミン等)、ヒドロキシルアミン類(例えばヒドロキシルアミン、N-ヒドロキシー-N-メチルアニリン等)、複素環状アミン類(例えばピリジン、ルチジン、イミダゾール、アミノピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン、インドール、キノリン、イソキノリン、ポリ-4-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニルピリジン等)、アミジン類(例えばモノアミジン、(例えばアセトアミジン、イミダゾタン、2-メチルイミダゾール、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2-フェニル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、イミノピペリジン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセン(DBU)等)、ビスあるいはトリスあるいはテトラアミジン、グアニジン類(例えば水溶性のモノグアニジン(例えばグアニジン、ジメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、2-アミノイミダゾリン、2-アミノ-1, 4, 5-テトラヒドロピリミジン等)、特開昭63-70, 845号記載の水不溶性のモノあるいはビスグアニジン、ビスあるいはトリスあるいはテトラグアニジン、4級アンモニウムの水酸化物(例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシド、トリオクチルメチルアンモニウムハイドロオキシド、メチルピリジニウムハイドロオキシド等)などが挙げられる。塩基ブレンカーサーとしては、脱炭酸型、分解型、反応型および銀塩形成型などを用いることができる。

【0088】本発明においては、欧州特許公開210, 660号、米国特許第4, 740, 445号に記載されているように、塩基ブレンカーサーとして水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光部材に、錯形成化合物は処理部材に

添加するのが望ましいが、この逆でも可能である。

【0089】塩基または塩基ブレンカーサーの使用量は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。処理層のバインダーは感光部材同様の親水性ポリマーを用いることができる。処理部材は感光部材同様に硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤は感光部材と同様のものを用いることができる。

【0090】処理部材には前に述べたような、感光部材の黄色フィルター層やアンチハレーション層に用いる染料を転写除去する等の目的で媒染剤を含ませることができる。媒染剤としては、ポリマー媒染剤が好ましい。その例としては、二級および三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分をもつポリマー、これらの四級カチオン基を含むポリマーなどで分子量が5000~20000、特に10000~50000のものである。例えば米国特許第2, 548, 564号、同2, 484, 430号、同3, 148, 061号、同6, 756, 814号明細書等に開示されているビニルピリジンポリマー、及びビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許第3, 625, 694号、同3, 859, 096号、同4, 128, 538号、英国特許第1, 277, 453号明細書等に開示されているゼラチン等と架橋可能なポリマー媒染剤；米国特許第3, 958, 995号、同2, 721, 852号、同2, 798, 063号、特開昭54-115228号、同54-145529号、同54-126027号明細書等に開示されている水性ゾル型媒染剤；米国特許第3, 898, 088号明細書に開示されている水不溶性媒染剤；米国特許第4, 168, 976号(特開昭54-137333号)明細書等に開示の染料と共有結合を行うことのできる反応性媒染剤；更に米国特許第3, 709, 690号、同3, 788, 855号、同3, 642, 482号、同3, 488, 706号、同3, 557, 066号、同3, 271, 147号、同3, 271, 148号、特開昭50-71332号、同53-30328号、同52-155528号、同53-125号、同53-1024号明細書に開示してある媒染剤を挙げることが出来る。その他米国特許第2, 675, 316号、同2, 882, 156号明細書に記載の媒染剤も挙げることができる。

【0091】本発明においては、処理部材に現像停止剤を含ませておき、現像と同時に現像停止剤を働かせても良い。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレンカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253, 159号(31)~(32)頁に記載されている。また、特願平6-190

529号等に記載のメルカプトカルボン酸の亜鉛塩を感光部材に含有させ、前述した錯形成化合物を処理部材に含有させた組合せは有利である。

【0092】また、同様にハロゲン化銀のプリントアウト防止剤を処理部材に含ませておき、現像と同時にその機能を発現させても良い。プリントアウト防止剤の例としては特公昭54-164号記載のモノハロゲン化合物、特開昭53-46020号記載のトリハロゲン化合物、特開昭48-45228号記載のハロゲンが脂肪族炭素原子に結合する化合物、特公昭57-8454号に記載のテトラブロムキシニンに代表されるポリハロゲン化合物が挙げられる。また、英国特許第1,005,144号に記載されている1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのような現像抑制剤も有効である。また、特願平6-337531号に記載されているビオローゲン化合物も有効である。プリントアウト防止剤の使用量は好ましくは $10^{-4}$ ~1モル/Ag1モル、特に好ましくは $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ モル/Ag1モルである。

【0093】処理部材には、感光部材と同様に保護層、下塗り層、バック層、その他の種々の補助層があっても良い。処理部材は連続ウェブ上に処理層が設けられていることが好ましい。ここでいう処理部材の連続ウェブとは、処理部材の長さが処理時対応する感光材料の長辺より長さが十分に長く、処理に使用する時にその一部を裁断すること無く使用し、複数の感光材料を処理できる長さを有する形態をいう。一般には、その処理部材の長さが、幅の5倍以上1000倍以下のことをいう。処理部材の幅は任意であるが、対応する感材の幅以上であることが好ましい。

【0094】また、複数の感材を並行し、すなわち感材を複数並べて処理するような形態も好ましい。この場合、処理部材の幅は、感材の幅×同時処理数以上であることが好ましい。このような連続ウェブの処理部材は、感光材料の長さが50cm以上の場合、及び複数の感光材料を連続的に処理する場合に特に有効である。また、このような連続ウェブの処理部材を用いた場合、現像後に感光材料と処理部材を剥離することが容易になる。この連続ウェブ処理部材は、送り出しロールから供給され、巻き取りロールに巻き取られて廃棄されることが好ましい。特にサイズが大きい感光材料の場合、廃棄が容易である。以上のように、連続ウェブ処理部材は従来のシート状部材に比べ、取扱性が著しく向上する。

【0095】本発明の処理部材に用いられる支持体の厚みは任意であるが、薄いほうが好ましく、特に好ましくは4 $\mu$ m以上、40 $\mu$ m以下である。この場合、単位体積当たりの処理部材の量が多くなるので、上記の処理部材用ロールをコンパクトにできる。支持体の素材についても特に制限はなく、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和5

4年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチンテリフタレート、ポリエチンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られる合成紙、ポリエチン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)等が用いられる。

【0096】これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253,159号(29)~(31)頁、特開平1-161,236号(14)~(17)頁、特開昭63-316,848号、特開平2-22,651号、同3-56,955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0097】これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。アルミニウムを蒸着した支持体も好ましく用いることができる。

【0098】本発明においては、カメラ等で撮影した感光部材を現像する方法として、感光部材及び処理部材双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光部材または処理部材に与えた後、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、60℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱する。ここで言う水とは一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。本発明では感光部材及び/または処理部材が水で膨潤した状態で貼り合わされ、加熱される。この膨潤時の膜の状態は不安定であり、水の量を上記の範囲に限定することが、局所的な発色ムラを防ぐのに重要である。最大膨潤に要する水の量は、用いる水の中に測定すべき塗布膜をもつ感光部材または処理部材を浸漬させ、十分膨潤したところで膜厚を測定し、最大膨潤量を計算してから塗布膜の重量を減じれば求めることができる。また、膨潤度の測定法の例はホトグラフィック・サイエンス・エンジニアリング、16巻、449頁(1972年)にも記載がある。水を付与方法としては、感光部材または処理部材を水に浸漬し、スクウィーゾローラーで余分な水を除去する方法がある。ただし、一定量の水を塗りきりで感光部材または処理部材に付与する方が好ましい。また、水を噴射する複数のノズル孔

が一定の間隔で感光部材または処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルと前記ノズルを搬送経路上の感光部材または処理部材に向かって変位させるアクチュエータとを有する水塗布装置により水を噴射する方法が特に好ましい。付与する水の温度は、30℃～60℃が好ましい。感光部材と処理部材を重ね合わせる方法の例としては特開昭62-253、159号、特開昭61-147、244号記載の方法がある。

【0099】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプリントに接触させたり、熱板、ホットプレスナー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。本発明の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75、247号、同59-177、547号、同59-181、353号、同60-18、951号、実開昭62-25、944号、特願平4-277、517号、同4-243、072号、同4-244、693号、同6-164、421号、同6-164、422号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトロスタット300、同ピクトロスタット330、同ピクトロスタット50、同ピクトログラフイー3000、同ピクトログラフイー2000などが使用できる。

【0100】本発明に用いる感光部材およびまたは処理部材は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発明の発熱要素には、特開昭61-145、544号等に記載のものを利用できる。

【0101】本発明において、現像と同時に感光部材中の現像銀および又はハロゲン化銀の一部あるいはすべてを可溶化するためには、処理部材に漂白・定着剤を含ませておき、現像と同時に感光部材の現像銀および/又はハロゲン化銀の一部あるいはすべてを可溶化する方法がある。または、ハロゲン化銀溶剤及びまたは酸化剤、再ハロゲン化剤を含有させた体への処理部材と現像後の感光材料を張り合わせる第二の処理工程において感光材料中の現像銀・ハロゲン化銀の一部あるいはすべてを可溶化する方法もある。

【0102】ハロゲン化銀溶剤は、公知のものを使用できる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのようなチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸塩、チオン酸カリウム、チオン酸アンモニウムのようなチオン酸塩、特公昭47-11386号記載の1、8-ジ-3、6-ジチアオクタン、2、2'-チオジエタノール、6、9-ジオキサー3、12-ジチアテトラデカン-1、14-

ジオールのようなチオエーテル化合物、特願平6-325350号記載のウラシル、ヒダントインの如き5ないし6員環のイミド環を有する化合物、特開昭53-144319号記載の下記一般式(I)の化合物を用いることができる。アナリティカ・ケミカ・アクタ(Analytica ChemicaActa)248巻604～614頁(1991年)記載のトリメチルトリアゾリウムチオレート・メソイオンチオレート化合物も好ましい。特願平6-206331号記載のハロゲン化銀を定着して安定化しうる化合物もハロゲン化銀溶剤として使用しうる。

#### 【0103】

一般式(I)  $N(R^1)(R^2)-C(=S)-X-R^3$   
 式中、Xは、硫黄原子または酸素原子を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同じであっても異なってもよく、各々、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環残基またはアミノ基を表す。R<sup>3</sup>は脂肪族またはアリール基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は互いに結合して5員または6員のヘテロ環を形成してもよい。上記のハロゲン化銀溶剤を併用して用いてもよい。上記化合物の中でも、亜硫酸塩、ウラシルやヒダントインのような5ないし6員のイミド環を有する化合物が特に好ましい。特にウラシルやヒダントインはカリウム塩として添加すると、処理部材の保存時の光沢低下が改善できる点で好ましい。

【0104】また、処理部材に物理現像核およびハロゲン化銀溶剤を含ませておき、現像と同時に感光部材のハロゲン化銀を可溶化、及び処理層に固定しても良い。

【0105】物理現像核は、感材より拡散してきた可溶性銀塩を還元して物理現像銀に変換し、処理層に固定させるものである。物理現像核としては、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、錫、コバルト、銅、ルテニウムなどの重金属、あるいはこれらの硫黄、セレン、テルル等のカルコゲン化合物のコロイド粒子等の物理現像核として公知のものはすべて使用できる。これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンをアスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ハイドロキノン等の還元剤で還元して、金属コロイド分散物をつくるか、あるいは、可溶性硫化物、セレン化物またはテルル化物溶液を混合して、水不溶性の金属硫化物、金属セレン化物または金属テルル化物のコロイド分散物をつくることによって得られる。これら分散物は、ゼラチンのような親水性バインダー中で形成させるのが好ましい。コロイド銀粒子の調製法は、米国特許第2、688、601号等に記載されている。必要に応じて、ハロゲン化銀乳剤調製法で知られている過剰の塩を除去する、脱塩法を行ってもよい。これらの物理現像核の大きさは、2～200nmの粒径のものが好ましく用いられる。これらの物理現像核は、処理層に、通常、10<sup>-3</sup>～100mg/m<sup>2</sup>、好ましくは10<sup>-2</sup>～10mg/m<sup>2</sup>含有させる。物理現像核は、別途調製して塗布液中に添加することもできるが、

親水性バインダーを含有する塗布液中で、例えば、硝酸銀と硫化ナトリウム、または、塩化金と還元剤等を反応させて作成してもよい。物理熱成核としては、銀、硫化銀、硫化パラジウム等が好ましく用いられる。錯化剤シートに転写した物理現像銀を画像として用いる場合は、硫化パラジウム、硫化銀等が $D_{min}$ が切れ、 $D_{max}$ が高いという点で、好ましく用いられる。

【0106】処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量は、 $0.01 \sim 100$ ミリモル/ $m^2$ であり、好ましくは $0.1 \sim 50$ ミリモル/ $m^2$ である。より好ましくは $10 \sim 50$ ミリモル/ $m^2$ である。感光材料の塗布銀量に対してモル比で、 $1/20 \sim 20$ 倍で、好ましくは $1/10 \sim 10$ 倍で、より好ましくは $1/3 \sim 3$ 倍である。ハロゲン化銀溶剤は、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルプロピルグリコール等の溶媒或いはアルカリまたは酸性水溶液に添加してもよいし、固体微粒子分散させて塗布液に添加してもよい。

【0107】本発明の処理部材において使用できる漂白剤としては、常用されている銀漂白剤を任意に使用できる。このような漂白剤は米国特許第1,315,464号および同1,946,640号、およびPhotographic Chemistry, vol 2, chapter30, Foundation Press, London, England.に記載されている。これらの漂白剤は写真銀像を効果的に酸化しそして可溶化する。有用な銀漂白剤の例には、アルカリ金属重クロム酸塩、アルカリ金属フェリシアン化物がある。好ましい漂白剤は水に可溶な物であり、そしてニヒドリン、インダンジオン、ヘキサケトシクロヘキサン、2,4-ジニトロ安息香酸、ベンゾキノ、ベンゼンスルホン酸、2,5-ジニトロ安息香酸を包含する。また、金属有機錯体、例えばシクロヘキシルジアルキルアミノ4酢酸の第2鉄塩およびエチレンジアミン4酢酸の第2鉄塩、クエン酸の第2鉄塩がある。定着剤としては、前記の感光部材を現像する処理部材（第一の処理部材）に含ませることの出来るハロゲン化銀溶剤を用いる事が出来る。第二の処理部材に用いるバインダー、支持体、その他の添加剤に関しても、第一の処理部材と同じ物を用いることが出来る。

【0108】漂白剤の塗布量は、張り合わせられる感光部材の含有銀量に応じて変えられるべきであるが、感光部材の単位面積当たりの塗布銀量の $0.01$ モル $\sim 10$ モル/感光部材の塗布銀モルの範囲で使用される。好ましくは $0.1$ から $3$ モル/感光部材の塗布銀モルであり、さらに好ましくは $0.1 \sim 2$ モル/感光部材の塗布銀モルである。

【0109】第一の処理部材、第二の処理部材ともに、最低一つのタイミング層を有することが出来る。このタイミング層は、所望とするハロゲン化銀と色素供与性化合物、あるいは現像主薬の反応が実質的に完了するまでの間、漂白・定着反応を一時的に遅延させることが可能

である。タイミング層は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、または、ポリビニルアルコール-ポリビニルアセテートからなることが出来る。この層はまた、例えば米国特許第4,056,394号、同第4,061,496号および、同第4,229,516号に記載されるようなバリアータイミング層であっても良い。このタイミング層を塗布する場合、 $5 \sim 50$ ミクロン、好ましくは $10 \sim 30$ ミクロンの膜厚で塗布される。

【0110】本発明においては、熱現像工程が、少量の水を使用する工程であるため、第2の処理工程も同様の処理工程であることが好ましい。すなわち、熱現像後の感光材料を、感光部材および漂白剤およびまたは定着剤を含有する第2の処理部材の全塗布膜の最大膨潤体積に相当する水の重量から該全塗布膜の重量を差し引いた重量の $0.1$ から $1$ 倍に相当する水を感光部材あるいは第2の処理部材に与えたのち、感光部材と処理部材を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、 $40^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ の温度で $5$ 秒から $120$ 秒間加熱する方法が好ましい。この加熱処理工程は具体的には、リサーチ・ディスクロージャーRD18157（1987年）、特開昭55-28098号、同59-136733号、米国特許第4,124,398号、特願平6-206331号に記載の方法などを用いることにより実施することができる。水の量、種類、付与方法および、感光部材と第2の処理部材とを重ね合わせる方法については、熱現像工程で用いた方法と同様の方法を用いることが出来る。

#### 【0111】

【実施例】以下、実施例によって本発明の効果を詳しく説明する。

#### 実施例1

<ネガ型感光材料の作成とそれを用いたプリントの作成方法>

<感光性ハロゲン化銀乳剤の調製方法>良く攪拌しているゼラチン水溶液（水 $1000$ ml中に不活性ゼラチン $30$ g、臭化カリウム $2$ g）に、溶解としてアンモニア・硝酸アンモニウムを溶解として加えて $75^\circ\text{C}$ に保温し、ここに硝酸銀 $1$ モルを含む水溶液 $1000$ mlと、臭化カリウム $1$ モルと沃化カリウム $0.03$ モルを含む水溶液 $1000$ mlを $78$ 分かけて同時に添加した。水洗、脱塩の後、不活性ゼラチンを加えて再分散し、球相当径 $0.76\mu$ のヨード含有率 $3$ モル%の沃臭化銀乳剤を調製した。球相当径は、コールターカウンター社のモデルTA-IIで測定した。上記乳剤に、 $56^\circ\text{C}$ でチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加し、最適に化学増感した。この乳剤に各分光感度に相当する増感色素を、塗布液調液時に添加して感色性を与えた。

【0112】<水酸化亜鉛分散物の調製方法>一次粒子の粒子サイズが $0.2\mu\text{m}$ の水酸化亜鉛の粉末 $31$ g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース $1.6$ gおよびポリアクリル酸ソーダ $0.4$ g、石灰処理オセインゼ

ラチン 8.5 g、水 158.5 ml を混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで 1 時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物 188 g を得た。

【0113】<発色現像主薬及びカプラーの乳化分散物の調製方法>表 1 に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、60℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1 リットルのステンレス容器中で、

直径 5 cm のディスペンサーのついたディゾルバーにより、10000rpm で 20 分間分散した。これに、後加水として、表 1 に示す量の温水を加え、2000rpm で 10 分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、イエロー 3 色のカプラーの乳化分散物を調製した。

【0114】

【表 1】

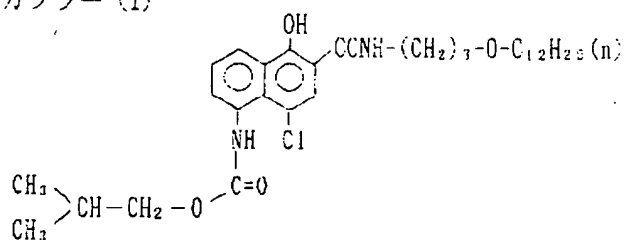
表 1

		シアン	マゼンタ	イエロー
油相	シアンカプラー(1)	5.63 g	—	—
	マゼンタカプラー(2)	—	5.87 g	—
	イエローカプラー(3)	—	—	7.86 g
	現像主薬(4)	4.40 g	4.40 g	4.40 g
	カブリ防止剤(5)	300mg	300mg	300mg
	高沸点溶媒(6)	5.37 g	5.99 g	6.49 g
	酢酸エチル	24.0 ml	24.0 ml	24.0 ml
水相	石灰処理ゼラチン	12.0 g	12.0 g	12.0 g
	界面活性剤(7)	0.60 g	0.90 g	0.90 g
	水	138.0ml	138.0ml	138.0ml
	後加水	150.0ml	180.0ml	180.0ml

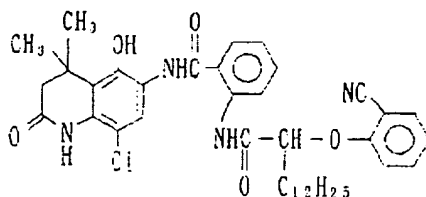
【0115】

【化 4】

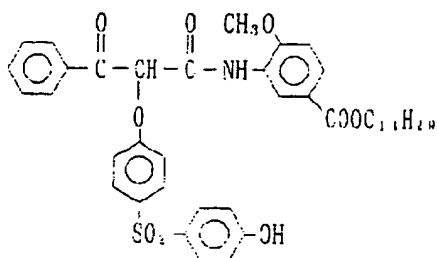
シアンカプラー (1)



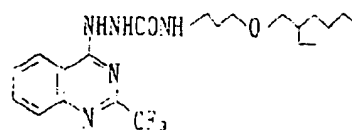
マゼンタカプラー (2)



イエローカプラー (3)



現像主薬 (4)

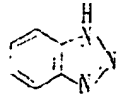


【0116】

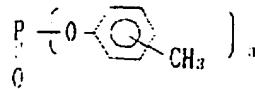
【化 5】



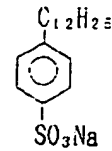
カブリ防止剤 (5)



高沸点溶媒 (6)

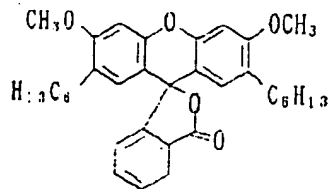


界面活性剤 (7)



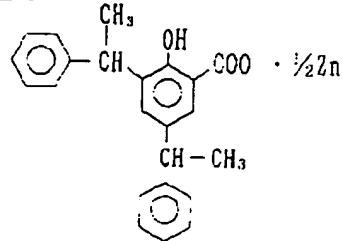
【0117】

ロイコ染料Y

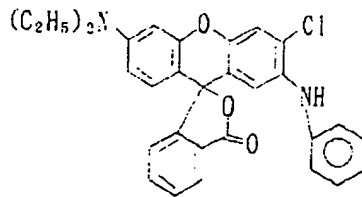


【化6】

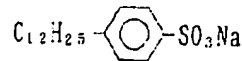
顔色剤



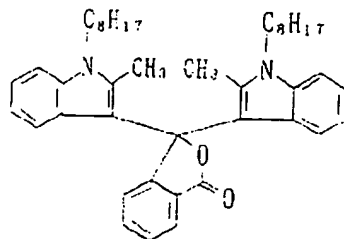
ロイコ染料B



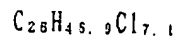
界面活性剤 (7)



ロイコ染料M



オイル (1)



【0118】＜イエローフィルター及びアンチハレーション層用染料組成物の調製＞染料組成物は以下のように乳化分散物として調製し添加した。ロイコ染料と顔色剤および必要に応じて高沸点有機溶媒を秤量し、酢酸エチルを加え、約60℃に加熱溶解させ均一な溶液とし、この溶液100ccに対し、界面活性剤(7)を1.0g、約

60℃に加熱した石灰処理ゼラチンの6.6%水溶液190ccを加え、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。表2に示した、2種類の染料分散物を作成した。

【0119】

【表2】

表2

化合物	イエローフィルター染料	アンチハレーション染料
ロイコ染料Y	5.32	—
ロイコ染料B	—	4.5
ロイコ染料M	—	0.58
顔色剤	30.2	15.1
オイル(1)	—	10
酢酸エチル	60	75

【0120】このようにして得られた素材を用いて、表

3、表4に示す構成の感光部材101を作製した。

【0121】

【表3】

表3 感光部材101の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (g/g/面 <sup>2</sup> )
第3層 保護層	石灰処理ゼラチン	1000
	マット剤(シリカ)	100
	界面活性剤(8)	100
	界面活性剤(9)	300
	水溶性ポリマー(10)	20
第7層 中間層	石灰処理ゼラチン	400
	界面活性剤(8)	15
	水酸化亜鉛	1200
	水溶性ポリマー(10)	15
第6層 イエロー発色層	石灰処理ゼラチン	1450
	感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 300
	増感色素(12)	3.65
	イエローカプラー(3)	629
	現像主薬(4)	409
	カブリ防止剤(5)	0.8
	高沸点溶媒(6)	519
	界面活性剤(7)	48
	水溶性ポリマー(10)	20
第5層 中間層 (107-7137-)	石灰処理ゼラチン	1000
	ロノコ染料Y	250
	界面活性剤(9)	8
	水溶性ポリマー(10)	5
	硬膜剤(11)	65
第4層 マゼンタ発色層	石灰処理ゼラチン	1800
	感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 500
	増感色素(13)	0.07

【0122】

【表4】

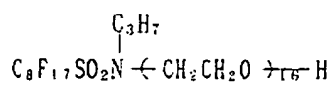
表4 感光部材101の構成(つづき)

第4層 マゼンタ発色層	増感色素(14)	0.71
	増感色素(15)	0.19
	マゼンタカプラー(2)	423
	現像主薬(4)	281
	カブリ防止剤(5)	0.06
	高沸点溶媒(6)	330
	界面活性剤(7)	33
	水溶性ポリマー(10)	14
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	1000
	界面活性剤(9)	8
	水酸化亜鉛	1200
	水溶性ポリマー(10)	5
第2層 シアン発色層	石灰処理ゼラチン	720
	感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 350
	増感色素(16)	1.52
	増感色素(17)	1.03
	増感色素(18)	0.05
	シアンカプラー(1)	250
	現像主薬(4)	204
	カブリ防止剤(5)	0.12
	高沸点溶媒(6)	215
	界面活性剤(7)	24
	水溶性ポリマー(10)	10
第1層 リソレーション層	石灰処理ゼラチン	1000
	ロイコ染料B	221
	ロイコ染料M	23
	顔色剤	740
	オイル(1)	491
	界面活性剤(7)	46
透明PETベース(100μm)		

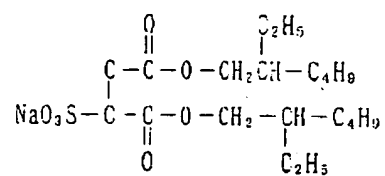
【0123】

【化7】

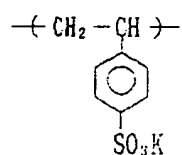
界面活性剤 (8)



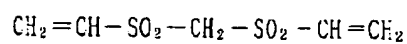
界面活性剤 (9)



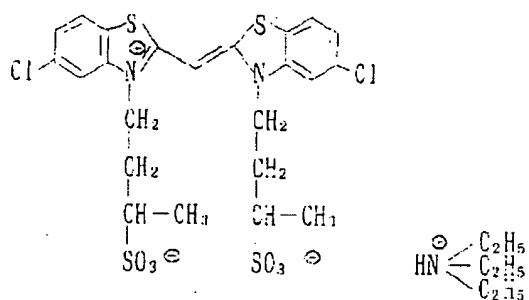
水溶性ポリマー (10)



硬膜剤 (11)



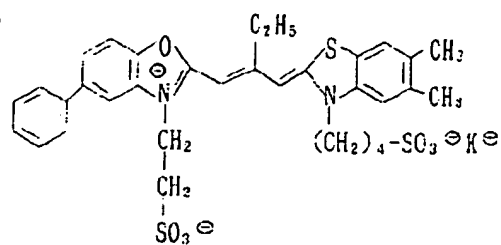
増感色素 (12)



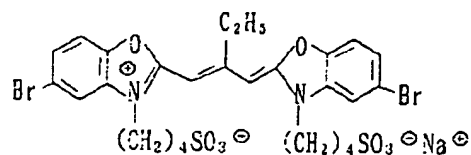
【0124】

【化8】

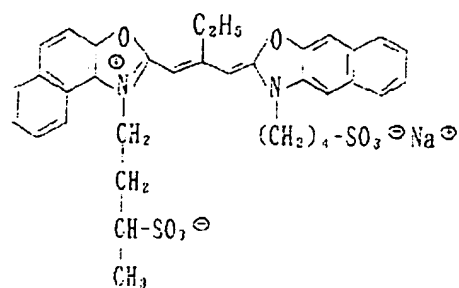
増感色素 (13)



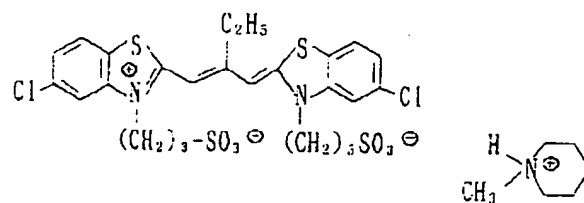
増感色素 (14)



増感色素 (15)



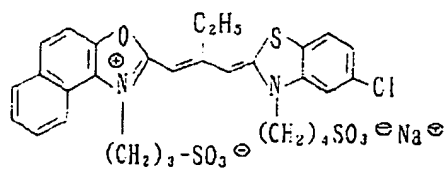
増感色素 (16)



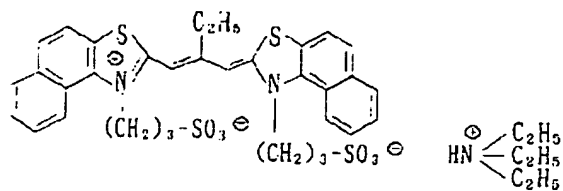
【0125】

【化9】

増感色素 (17)



増感色素 (18)



【0126】更に、表5、表6に示す処理部材R-1を作製した。

【0127】

【表5】

表5 処理部材R-1の構成

層 構 成	添 加 系 材	添加量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(19)	50
	水溶性ポリマー(20)	200
	添加剤(21)	80
	硝酸カリウム	12
	マット剤(22)	10
	界面活性剤(9)	7
	界面活性剤(23)	7
	界面活性剤(24)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(20)	24
	硬膜剤(25)	180
	界面活性剤(7)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(20)	360
	水溶性ポリマー(26)	700
	水溶性ポリマー(27)	600
	高沸点溶媒(28)	2000
	添加剤(29)	20
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
	界面活性剤(7)	24
第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(19)	12
	界面活性剤(9)	14
	硬膜剤(25)	185
支 持 体 A ( 6 3 μ m )		

【0128】

【表6】

表6 処理部材R-1の支持体Aの構成

層 名 称	組 成 物	重量 (mg/m <sup>2</sup> )
表面下塗り層	石灰処理ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	ポリマー (メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体)	1000
	PMMAラテックス	120

【0129】

【化10】

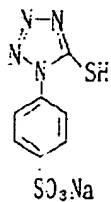
水溶性ポリマー(19)

(カプラー)  
κ-カラギーナン

水溶性ポリマー(20)

スミカゲルL-5H(住友化学(株)製)

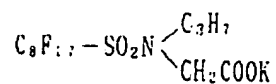
添加剤(21)



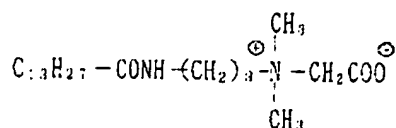
マット剤(22)

SYL01079(富士デヴィソン製)

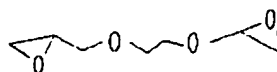
界面活性剤(23)



界面活性剤(24)



硬膜剤(25)



水溶性ポリマー(26)

デキストラン(分子量7万)

水溶性ポリマー(27)

MPポリマーMP102

(クラレ(株)製)

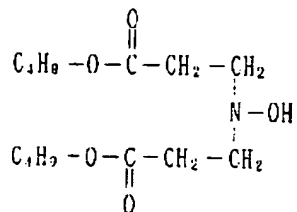
【0130】

【化11】

高沸点溶媒(28)

塩パラ40(味の素(株)製)

添加剤(29)



【0131】第二処理工程に用いる処理シートの作成法を述べる。表7に記載の原材料を用い、表7に記載の構成に従って、第二工程用処理シートF101を作成した。

【0132】

【表7】

第7表 第二工用処理シートF101の構成

層ナンバー	添 加 物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	60
	水溶性ポリマー(2)	200
	硝酸カリウム	12
	マツト剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	180
	アニオン界面活性剤(3)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	120
	水溶性ポリマー(3)	2400
	水溶性ポリマー(4)	700
	水溶性ポリマー(5)	600
	高沸点溶媒(2)	2000
	添加剤A	2750
	添加剤B	765
	アニオン界面活性剤(3)	24
第1層	ゼラチン	250
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体A (厚み63μm)		

【0133】

【化12】



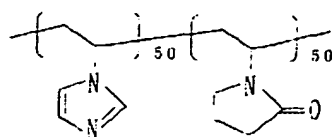
## 水溶性ポリマー(1)

κ-カラギナン

## 水溶性ポリマー(2)

スミカゲル L 5 H (住友化学製)

## 水溶性ポリマー(3)



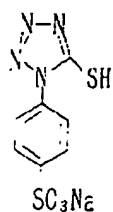
## 水溶性ポリマー(4)

デキストラン (分子量 7 万)

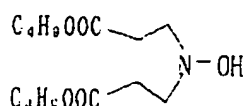
## 水溶性ポリマー(5)

MP ポリマー-MP 102 (クラレ製)

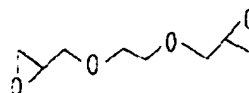
## 添加剤(1)



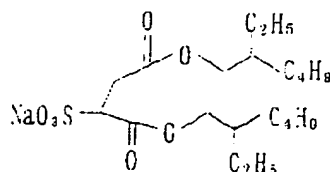
## 添加剤(2)



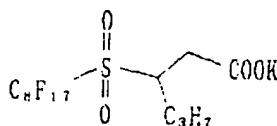
## 硬膜剤(1)



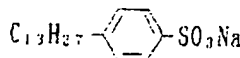
## アニオン界面活性剤(1)



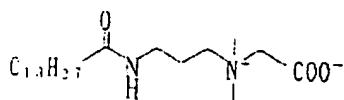
## アニオン界面活性剤(2)



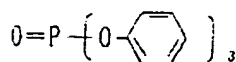
## アニオン界面活性剤(3)



## 両性界面活性剤(1)



## 高沸点溶媒(1)



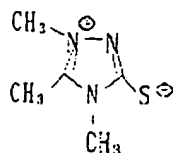
## マット剤(1)

SYL01D79 (富士デヴィソン製)

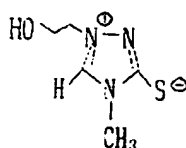
## 高沸点溶媒(2)

塩パラ40 (味の素(株)製)

## 添加剤A



## 添加剤B



【0134】作成した感光部材101を通常の135ネガフィルムサイズに裁断し、穿孔し、カメラに装填して人物とマクベスチャートを撮影した。この撮影済み感光部材に40℃の水15cc/m<sup>2</sup>(最大膨潤量の45%に相当)付与後、処理部材R-1と重ね、80℃のヒートドラムで感光部材のバック面から15秒間加熱した。処理部材R-1を感光材料101から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済み感光部材101Aとする。次に、作成した感光部材101を上記方法と同様に、裁断、穿孔、撮影し、処理シートR-1と重ねて加熱処理した感光部材をもう一つ作成し、この処理後

の感光部材を処理直後に、もう一度、40℃の水10cc/m<sup>2</sup>付与後、処理部材F101と重ね、65℃のヒートドラムで感光部材のバック面から30秒間加熱した。処理部材F101を感光部材101から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済み感光部材101Bとする。処理済み感光部材101Aと101B上のそれぞれの画像を、CCDラインスキャナー(Topaz、ライノタイプ・ヘル社製)で読み取り、パーソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンター(PIC TROGRAPHY3000、富士写真フィルム社製)で出力した。処理済み感光部材101Aから得られたプリントは、読

み取り時のCCDノイズが多く、画質が不十分であったが、本発明の処理済み感光部材101Bから得られたプリントは、CCDノイズが少なく、処理済み感光部材101Aから得られたプリントより、色再現粒状性に優れていた。

#### 【0135】実施例2

実施例1で得られた処理済み感光部材101Aと101Bをネガフィルムとして用いて、富士写真フィルム(株)製の富士カラー引伸機C450EXを用い、カラーペーパーFA-5に光学的に焼き付けた後、富士写真フィルム社製プリンター、FPSR-2030で現像処理を行った。処理済み感光部材101Aからプリントを得るには、本発明の処理済み感光部材101Bを用いてカラーペーパーに露光する時間の10倍以上の時間が必要であった。また、処理済み感光部材101Bから得られたプリントは、処理済み感光部材101Aから得られたプリントよりシャープネスと色再現性に優れていた。

#### 【0136】実施例3

実施例1で得られた処理済み感光部材101Aと101Bを、20000luxの蛍光灯照射試験器で24時間光を当てた。処理済み感光部材は十分に空冷して、感材表面の温度は40℃以下であった。光照射後の処理済み感光部材を用いて、実施例1同様、感光部材101Aと101B上のそれぞれの画像をCCDラインスキャナー(Topaz、ライノタイプ・ヘル社製)で読み取り、パーソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンター(PICTOGRAPHY3000、富士写真フィルム社製)で出力した。感光部材101A上の画像は、光照射で画像濃度が増加しており、得られたプリントの彩度が低下したが、感応材料101B上の画像濃度は、ほとんど変化しておらず、光照射試験前の感光部材101Bから得られたプリント同等の、プリントが得られた。

#### 【0137】実施例4

表8に示す構成の処理部材R-2を作成した。

#### 【0138】

#### 【表8】

表8 処理部材R-2の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(19)	60
	水溶性ポリマー(20)	200
	添加剤(21)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カルシウム	12
	マット剤(22)	10
	界面活性剤(9)	7
	界面活性剤(23)	7
	界面活性剤(24)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(20)	24
	硬膜剤(25)	180
	界面活性剤(7)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(20)	360
	水溶性ポリマー(26)	700
	水溶性ポリマー(27)	600
	高沸点溶媒(28)	2000
	添加剤(26)	20
	添加剤A	172
	添加剤B	191
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カルシウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
	界面活性剤(7)	24
第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(19)	12
	界面活性剤(9)	14
	硬膜剤(25)	185
支 持 体 A ( 63 μm )		

【0139】次に、実施例1と同様に、截断、穿孔して、画像を撮影した感光部材101をもう一つ作成し、処理シートをR-2に変更して実施例1と同一の加熱処理を行った。処理部材R-2を感光部材101から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済

み感光部材101Cとする。処理済み感光部材101Cは、101Aに比べてハイズが少なく、処理済み感光部材101上に残存しているハロゲン化銀が一部溶解していた。また、溶解したハロゲン化銀の一部は、受像材料R-2上に転写していた。処理済み材料101Cを用い

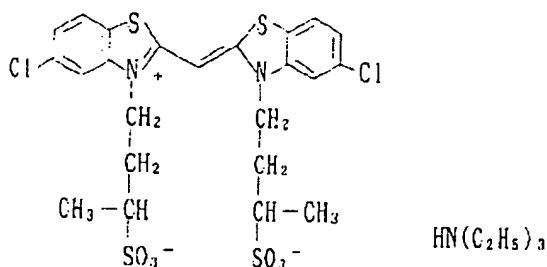
て、実施例1同様、CCDラインスキャナーで画像を読み取って、パーソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンターに出力した。処理済み感光部材101Cから得られたプリントは、101Aから得られたプリントより、粒状、色再現が優れたいた。また、実施例1で得られる処理済み感光部材101Bは、2工程必要であるのに対し、101Cは1工程で、ハロゲン化銀が定着できた処理済みネガフィルムが得られた。

#### 【0140】実施例5

＜ポジ型感光材料の作成とそれを用いたプリントの作成方法＞

（ハロゲン化銀乳剤の製法）本発明のポジ型感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤について述べる。不活性ゼラチン3%水溶液1000ccにKBr 2gを添加して、アンモニア・硝酸アンモニウムを溶剤として加えた良く攪拌されたタンクに、75℃に保ちつつ、硝酸銀1モルを含む水溶液1000ccとKBr1モルとKI 0.03モルを含む水溶液1000ccとを78分かけて同時に添加して、脱塩水洗を良く知られたフロキュレーション法によって行い、不活性化ゼラチンを加えて再分散し、球相当径0.76 $\mu$ mのヨード含率3モル%の沃臭化銀乳剤を

（色素a）



#### 【0143】

調製した。球相当径は、コールターカウンター社製のモデルTA-IIで測定した。上記乳剤に、56℃でチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加して最適に化学増感してEM-1を作成した。青色感光層用、緑色感光層用、赤色感光層用には、各々、以下の増感色素溶液を塗布液調液時に添加して感色性を持たせた。

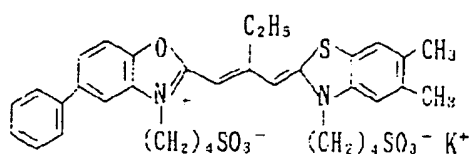
【0141】赤色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、赤色感光層用増感色素メタノール溶液（色素a）351mgを、メタノール100ccに溶かしたものを1.5cc加えた。緑色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、緑色感光層用増感色素メタノール溶液（色素b）7.4mg、色素c）75mg、色素d）20mgをメタノール100ccに溶かしたものを2cc加えた。青色感光層用乳剤は、乳剤中の銀量1gあたり、青色感光層用増感色素溶液（色素e）220mg、色素f）149mg、色素g）7.3mgを水95ccとメタノール5ccに溶かしたものを2.5cc加えた。

#### 【0142】

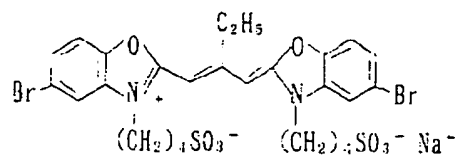
【化13】

#### 【化14】

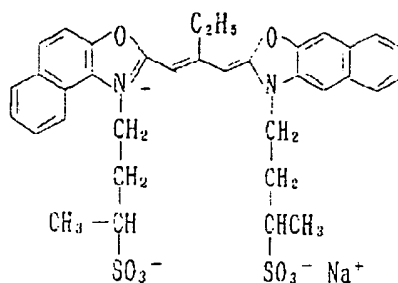
(色素b)



(色素c)



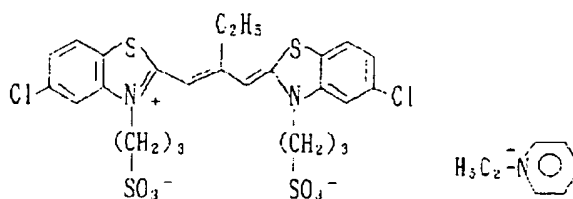
(色素d)



【0144】

【化15】

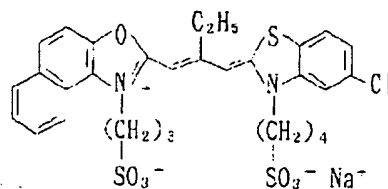
(色素e)



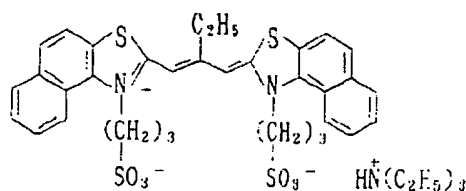
【0145】

【化16】

(色素f)



(色素g)



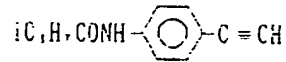
【0146】化合物(a)のゼラチン分散物の作り方について述べる。化合物(a)を0.4g、高沸点有機溶剤(1)を1.2g、化合物(b)を0.12g、化合物(c)を0.25g、化合物(d)を0.05g、界面活性剤(1)を0.2g秤量し、酢酸エチルを9.5cc加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶

液と石灰処理ゼラチンの18%溶液29.1gを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈用の水を18.5cc加えた。この分散液を化合物(a)の分散物と言う。

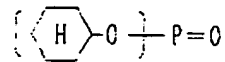
【0147】

【化17】

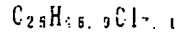
化合物(a)



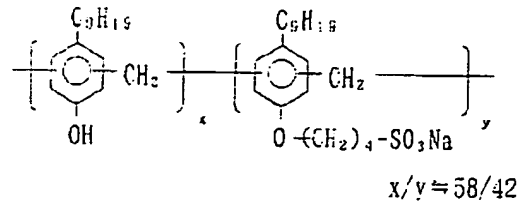
高沸点有機溶媒(1)



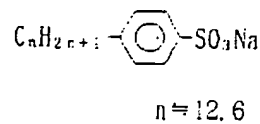
化合物(b)



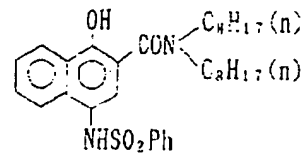
化合物(c)



界面活性剤(1)



化合物(d)

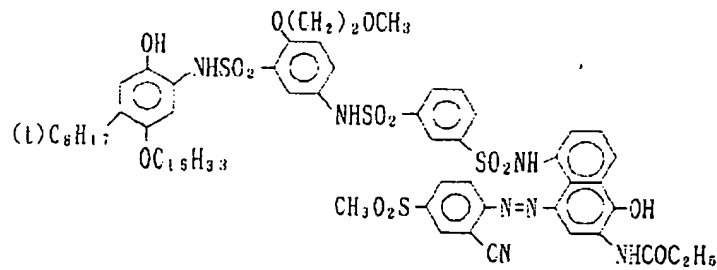


【0148】次に色素供与性化合物のゼラチン分散物の作り方について述べる。シアンの色素供与性化合物(A1)を7.3g、シアンの色素供与性化合物(A2)を11.0g、界面活性剤(1)を0.8g、化合物(d)を1g、化合物(e)を2.2g、高沸点有機溶剤(1)を7g、高沸点有機溶剤(2)を3g秤量し、酢酸エチル26ml、水1.2mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均シアン色素供与物質(A1)

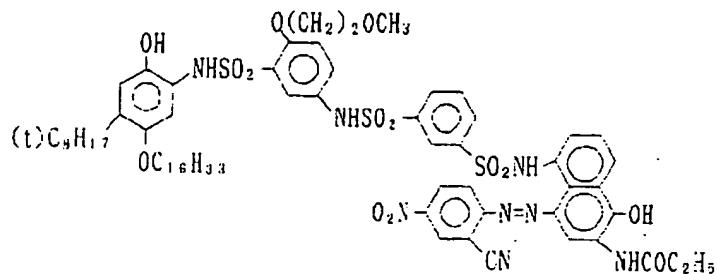
一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液65gと水87ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈用の水を216cc加えた。この分散液をシアンの色素供与性化合物の分散物と言う。

【0149】

【化18】



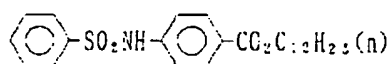
シアンの色素供与性化合物(A2)



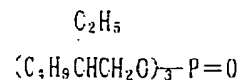
【0150】

【化19】

## 化合物(e)



## 高沸点溶媒(2)



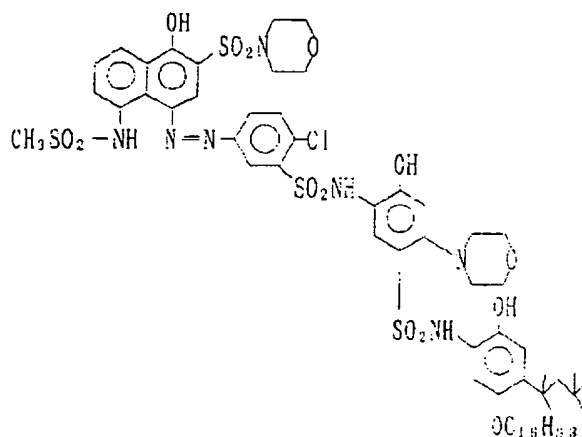
【0151】マゼンタの色素供与性化合物(B)を4.50g、化合物(f)を0.05g、化合物(d)を0.05g、界面活性剤(l)を0.094g、高沸点有機溶剤(2)を2.25g秤量し、酢酸エチル10mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液15.2gと水2

3.5ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。その後、希釈用水を42cc加えた。この分散液をマゼンタの色素供与性化合物の分散物と言う。

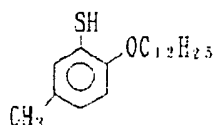
【0152】

【化20】

マゼンタ色素供与物質(B)



## 化合物(f)



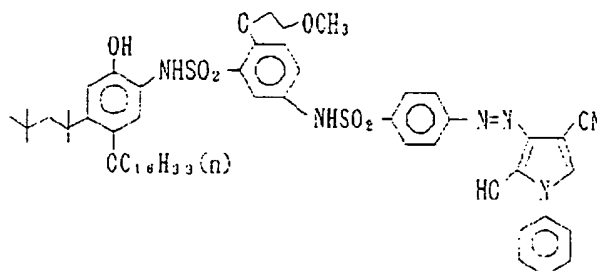
【0153】イエローの色素供与性化合物(C)を15g、化合物(a)を2.3g、化合物(d)を0.9g、界面活性剤(l)を0.88g、化合物(j)を3.9g、化合物(k)を1.9g、高沸点有機溶剤(1)を16.9g秤量し、酢酸エチル49mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理

ゼラチンの16%溶液63.5gと水103ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。その後、希釈用水を94cc加えた。この分散液をイエローの色素供与性化合物の分散物と言う。

【0154】

【化21】

イエロー色素供与物質(C)



【0155】これらにより、第9表、第10表のような熱現像感光部材201を構成した。

【0156】

【表9】

第9表 感光部材201の構成

層番号	層名	添加物	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
第7層	保護層	酸処理ゼラチン	0.587
		PMMAマット剤	0.017
		界面活性剤(2)	0.006
		界面活性剤(3)	0.015
第6層	中間層	ゼラチン	0.763
		Zn(OH) <sub>2</sub>	20.558
		化合物(a)	0.036
		化合物(b)	0.011
		化合物(c)	0.022
		化合物(d)	0.005
		高沸点有機溶媒(1)	0.107
		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.012
		界面活性剤(3)	0.022
		水溶性ポリマー(a)	0.003
第5層	感光層	青色感光層用乳剤	銀と 0.399
		ゼラチン	0.532
		イニロー色素供与性化合物(C)	0.348
		化合物(a)	0.054
		化合物(d)	0.021
		化合物(j)	0.091
		化合物(k)	0.045
		高沸点有機溶媒(1)	0.391
		界面活性剤(1)	0.021
		水溶性ポリマー(a)	0.006
第4層	中間層	ゼラチン	0.467
		Zn(OH) <sub>2</sub>	20.341
		界面活性剤(3)	0.001
		化合物(a)	0.022
		化合物(b)	0.007
		化合物(c)	0.014
		化合物(d)	0.003
		高沸点有機溶媒(1)	0.066
		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.008
		界面活性剤(1)	0.014
		水溶性ポリマー(a)	0.002

【0157】

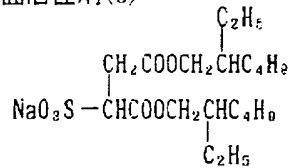
【表10】

第10表 感光部材201の構成(つづき)

層番号	層名	添加物	塗布量(g/m <sup>2</sup> )
第3層	緑感層	緑色感光層用乳剤	銀とて 0.234
		ゼラチン	0.311
		マゼンタ色素供与性化合物(B)	0.257
		化合物(f)	0.004
		化合物(d)	0.004
		高沸点有機溶媒(2)	0.178
		界面活性剤(1)	0.010
		水溶性ポリマー(a)	0.008
第2層	中間層	ゼラチン	0.513
		界面活性剤(4)	0.069
		界面活性剤(3)	0.007
		化合物(a)	0.022
		化合物(b)	0.007
		化合物(c)	0.014
		化合物(d)	0.003
		高沸点有機溶媒(1)	0.066
		Ca(NC <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.004
		水溶性ポリマー(a)	0.020
第1層	赤感層	赤色感光層用乳剤	銀とて 0.160
		ゼラチン	0.294
		シアン色素供与性化合物(A1)	0.141
		シアン色素供与性化合物(A2)	0.211
		化合物(e)	0.041
		化合物(d)	0.020
		高沸点有機溶媒(1)	0.030
		高沸点有機溶媒(2)	0.138
		界面活性剤(1)	0.015
		水溶性ポリマー(a)	0.017
		硬膜剤(1)	0.035
支持体	ゼラチン下塗り付きポリエチレンナフタレート(厚み100μm)		

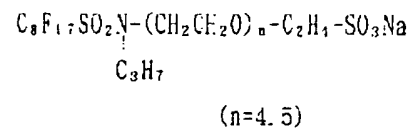
【0158】

界面活性剤(3)

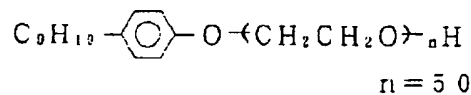


【化22】

界面活性剤(2)

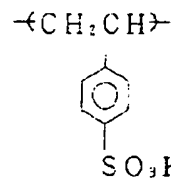


界面活性剤(4)



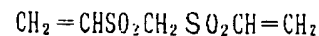
【0159】

水溶性ポリマー(a)



【化23】

硬膜剤(1)

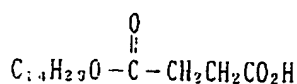


【0160】

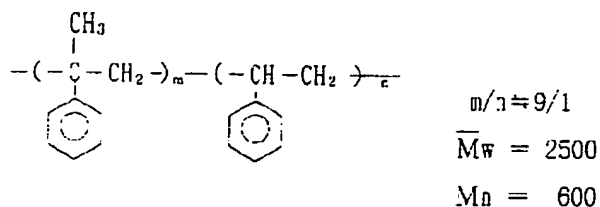
【化24】



化合物(j)



化合物(k)



【0161】次に処理部材R-3の作成について述べる。添加剤(2)の分散物の作成方法について述べる。添加剤(2) 1gおよびアニオン界面活性剤(3) 1.2gを高沸点溶媒(1) 100gに50℃にて加熱溶解する。別に石灰処理ゼラチン60gを300ccのイオン交換水に膨潤した後、70℃にて溶解し、防腐剤を添加しておく。両者を40℃にて混合したのち、超音波分散装置に

て乳化分散する。この操作により、添加物(2)の平均粒径0.1μから1μの乳化分散物を得る。上記分散物、および第11表に記載の原材料を用い、第11表に記載の構成を有する処理部材R-3を作製した。

【0162】

【表11】

第11表 処理部材R-3の構成

層ナンバー	添加物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	60
	水溶性ポリマー(2)	200
	添加剤(1)	80
	コロイド銀	5
	硝酸カリウム	12
	マット剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	180
	アニオン界面活性剤(3)	3
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	120
	水溶性ポリマー(3)	2400
	水溶性ポリマー(4)	700
	水溶性ポリマー(5)	600
	高沸点溶媒(2)	2000
	添加剤(2)	20
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
	アニオン界面活性剤(3)	24
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体 PET支持体A (厚み63μm)		

【0163】

【化25】

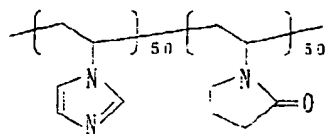
水溶性ポリマー(1)

 $\kappa$ -カラギナン

水溶性ポリマー(2)

スミカゲル L5H (住友化学製)

水溶性ポリマー(3)



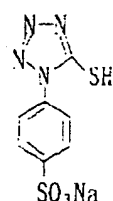
水溶性ポリマー(4)

デキストラン (分子量7万)

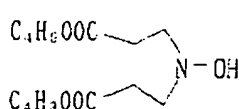
水溶性ポリマー(5) MPポリマーMP102 (クラレ製)

【0164】

添加剤(1)

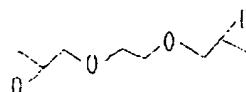


添加剤(2)



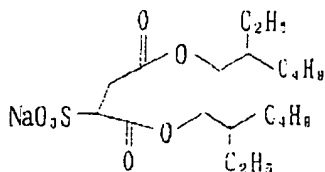
【化26】

硬膜剤(1)



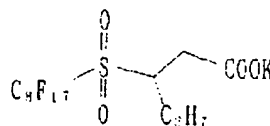
【0165】

アニオン界面活性剤(1)

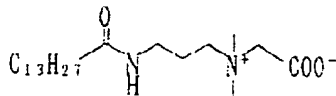
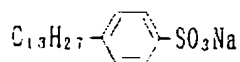


【化27】

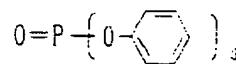
アニオン界面活性剤(2)



アニオン界面活性剤(3) 両性界面活性剤(1)



高沸点溶媒(1)



マツト剤(1)

SYL01D79 (富士デヴィソン製)

高沸点溶媒(2)

塩パラ40 (味の素(株)製)

【0166】作成した感光部材201を通常の135ネガフィルムサイズに裁断し、穿孔し、カメラに装填して人物とマクベスチャートを撮影した。この撮影済み感光部材に40℃の水15cc/m<sup>2</sup> (最大膨潤量の45%に相当) 付与後、処理部材R-3と重ね、80℃のヒートドラムで感光部材のバック面から45秒間加熱した。処理部材R-3を感光材料201から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済み感光部材201Aとする。次に、上記方法と同様に、裁断、穿孔して、画像を撮影し、処理シートR-3と重ねて加熱処理した感光部材201をもう一つ作成し、この処理後の感光部材を処理直後に、もう一度、40℃の水10cc/m<sup>2</sup>付与後、処理部材F101と重ね、65℃のヒートドラムで

感光部材のバック面から30秒間加熱した。処理部材F101を感光部材201から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済み感光部材201Bとする。処理済み感光部材201Aと201B上のそれぞれの画像を、CCDラインスキャナー (Topaz、ライノタイプ・ヘル社製) で読み取り、パーソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンター (PICTOGRAPHY3000、富士写真フィルム社製) で出力した。処理済み感光部材201Aから得られたプリントは、読み取り時のCCDノイズが多く、画質が不十分であったが、本発明の処理済み感光部材201Bから得られたプリントは、CCDノイズが少なく、処理済み感光部材201Aから得られたプリントより、色再現性と粒状性に優れてい

た。

## 【0167】実施例6

第12表に記載の構成によって、実施例1に記載の表6  
の支持体A上に塗布した処理シートF102を作成し

た。

## 【0168】

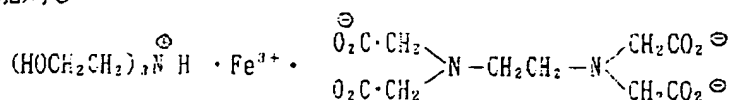
【表12】

第12表 処理シートF102の構成

層ナンバー	添 加 物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層	炭処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	60
	水溶性ポリマー(2)	200
	硝酸カリウム	12
	マツト剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	180
	アニオン界面活性剤(3)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	120
	水溶性ポリマー(3)	2400
	水溶性ポリマー(4)	700
	水溶性ポリマー(5)	600
	高沸点溶媒(2)	2000
	添加剤A	1270
	添加剤B	633
	添加剤C	1113
	アニオン界面活性剤(3)	20
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体A (厚み63μm)		

## 【0169】

添加剤C



## 【化28】

【0170】感光部材201を、実施例5と同様に、裁断、穿孔して、画像を撮影し、処理部材R-3と重ねて加熱処理した感光部材201をもう一つ作成し、この処理後の感光部材を処理直後に、もう一度、40℃の水10cc/m<sup>2</sup>付与後、処理部材F102と重ね、65℃のヒートドラムで感光部材のバック面から30秒間加熱した。処理部材F102を感光部材201から引き剥がすと感光部材上にネガ像が得られた。これを処理済み感光部材201Cとする。処理済み感光部材201Aと201C上のそれぞれの画像を、CCDラインスキャナー (Topaz、ライノタイプ・ヘル社製) で読み取り、パー

ソナルコンピュータ上で画像処理後、熱現像プリンター (PICTOGRAPHY3000、富士写真フイルム社製) で出力した。処理済み感光部材201Aから得られたプリントは、読み取り時のCCDノイズが多く、画質が不十分であったが、本発明の処理済み感光部材201Cから得られたプリントは、CCDノイズが少なく、処理済み感光部材201Aから得られたプリントより、色再現性と粒状性に優れていた。処理済み感光部材201Cは、Dmin部の現像銀が漂白され、処理済み感光部材201Bより更にDminが下がるため、より彩度の高いプリントが得られた。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**